

【書類名】明細書

【発明の名称】難燃性多孔質材料シート、その成形物および自動車用難燃性吸音材料

【技術分野】

【0001】

本発明は、自動車や建築物の難燃性吸音材料等に使用される難燃性繊維シート、難燃性合成樹脂

【背景技術】

【0002】

従来、この種の繊維シートとしては、繊維のウェブシートをニードルパンチングによって絡合

【0003】

【特許文献1】特開平11-61616号公報

【特許文献2】特開平8-39596号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

この種の繊維シートには吸音性や断熱性と共に難燃性が要求される。従来該繊維シートに難燃

【特許文献3】特開平7-126913号公報

【特許文献4】特開平8-27618号公報

【特許文献5】特開平8-260245号公報

【課題を解決するための手段】 しかし上記難燃剤含有繊維は非常に高価で

【0005】

本発明は上記従来の課題を解決するための手段として、多孔質材料に難燃剤を合成樹脂被膜で、
また該多孔質材料は繊維であることが望ましい。また該繊維は中空繊維であるかまたは中空繊維が
また該合成樹脂バインダーは水溶液であることが望ましく、該水溶液には水溶性樹脂が溶解さ
また更に、該多孔質材料は合成樹脂発泡体であることが望ましく、該合成樹脂発泡体には合成
また本発明は上記難燃性多孔質材料シートを所定形状に成形した成形物を提供するものである
また更に、本発明は、上記難燃性多孔質材料シートの片面または両面に他の多孔質材料シートを

また更に、本発明は、該難燃性多孔質材料シートの片面または両面に厚さ10～200 μ mの

また更に本発明は、上記積層物を所定形状に成形した成形物を提供する。該成形物の通気抵抗

【発明の効果】

【0006】

【作用】

本発明の難燃性繊維シート、合成樹脂発泡体シート等の難燃性多孔質材料シートは高温に曝さ
該難燃性多孔質材料シートが特に、難燃性繊維シートの場合、該繊維は中空繊維であるかまた
通常合成樹脂バインダーは引火性のない低毒性の取扱い容易な水溶液として提供され、該水溶

【0007】

【効果】

本発明の難燃性繊維シート、難燃性合成樹脂発泡体シート等の難燃性多孔質材料シートは高い
本発明を以下に詳細に説明する。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】通気抵抗の測定原理の説明図

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

【多孔質材料】

本発明で使用する多孔質材料としては、例えば、繊維、合成樹脂発泡体がある。本発明にお

【0010】

【繊維】

本発明において使用される繊維としては、例えば、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アク
更に望ましい繊維としては、中空繊維がある。

【0011】

該中空繊維は、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチ
該中空繊維は、熔融紡糸法や、2種のポリマーを複合紡糸して得られた繊維の一方の成分を優
該中空繊維は、1個または2個以上の断面円形、楕円形等の形状の中空管部を有しており、中
また該中空繊維の繊維度は、1dtex～50dtexの範囲であり、望ましくは2dtex～
上記中空繊維を他の繊維と混合して使用する場合には、上記中空繊維は10質量%以上混合さ
上記中空繊維を使用すると、チューブ効果によって繊維シートの剛性が向上する。

【0012】

更に本発明にあつては、融点が180℃以下である低融点繊維を使用してもよい。該低融点繊維
該低融点繊維の繊維度は、0.1dtex～60dtexの範囲である。
上記低融点繊維は通常上記繊維に1～50質量%混合される。

【0013】

【繊維シート】

本発明の繊維シートは、通常不織布あるいは編織物として提供される。不織布としてはニード

【0014】

【合成樹脂発泡体】

本発明で用いられる合成樹脂発泡体としては、例えば、連続気泡構造を有するポリウレタン発
本発明において上記合成樹脂発泡体は、合成樹脂発泡体シートとして使用される。

【0015】

【難燃剤カプセル】

本発明の難燃剤カプセルは、難燃剤粉末を合成樹脂被膜で被覆したものである。上記難燃剤と
上記難燃剤としては、燃焼時に有害なハロゲン含有ガスが発生しない化合物、例えば燐酸アン

【0016】

上記合成樹脂被膜に使用される合成樹脂としては、例えばポリスチレン樹脂、ポリメタクリル

【0017】

上記難燃剤を上記合成樹脂によって被覆するには、例えば界面重合法、インサイチュウ重合法
上記難燃剤カプセルの粒子径は通常0.5~60 μ m、望ましくは5~40 μ mに設定される

【0018】

上記難燃剤カプセルとしては、ポリ燐酸アンモニウム系難燃剤カプセルとしてTERRAJU

【0019】

【熱膨張性粒体】

本発明の使用においては、該難燃性繊維シート、難燃性合成樹脂発泡体シート等の難燃性多孔
更に本発明に使用する熱膨張性粒体としては、ひる石、パーライト、シラスバルーンのような

【0020】

【合成樹脂バインダー】

本発明の繊維シート、合成樹脂発泡体シート等の多孔質材料シートには、合成樹脂バインダー
上記樹脂不織布には合成樹脂バインダーが使用されるが、上記ニードルパンチ不織布、融着不
上記繊維のバインダーとして使用される合成樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリプロピ

【0021】

本発明で用いられる合成樹脂バインダーとして望ましいのは、フェノール系樹脂である。以下
【フェノール系樹脂】

フェノール系樹脂は、フェノール系化合物とアルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体とを
本発明のフェノール系樹脂は、初期縮合物の水溶液（初期縮合物液）としてシート基材に含浸

【0022】

（フェノール系化合物）

上記フェノール系樹脂に使用されるフェノール系化合物としては、一価フェノールであっても

【0023】

（一価フェノール）

上記一価フェノールとしては、フェノールや、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾ

【0024】

（多価フェノール）

上記多価フェノールとしては、レゾルシン、アルキルレゾルシン、ピロガロール、カテコール

【0025】

アルキルレゾルシンとしては、例えば5-メチルレゾルシン、5-エチルレゾルシン、5-ブ
エストニア産オイルシェールの乾留によって得られる多価フェノール混合物は安価であり、か

【0026】

本発明では上記フェノール系化合物とアルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体（アルデヒ

【0027】

上記したように水溶性フェノール系樹脂の安定性を改良するために、上記フェノール系樹脂を

【0028】

（スルホメチル化剤）

水溶性フェノール系樹脂の安定性を改良するために使用できるスルホメチル化剤としては、例
該アルデヒド付加物とは、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ク

【0029】

（スルフィメチル化剤）

水溶性フェノール系樹脂の安定性を改良するために使用できるスルフィメチル化剤としては、

【0030】

上記フェノール系樹脂の製造の際、必要に応じて、例えば塩酸、硫酸、オルト燐酸、ホウ酸、

【0031】

【フェノール系樹脂の製造】

上記フェノール系樹脂（初期縮合物）は常法により製造することができ、具体的には、(a) —

【0032】

本発明において、望ましいフェノール系樹脂は、フェノール—アルキルレゾルシン共縮合物で
例えば、上記(a) 一価フェノールおよび／または多価フェノールとアルデヒド類との縮合では

【0033】

上記フェノール系樹脂初期縮合物をスルホメチル化および／またはスルフィメチル化する場合

【0034】

スルホメチル化剤および／またはスルフィメチル化剤の添加は、縮合反応前、反応中、反応後
【0035】

スルホメチル化剤および／またはスルフィメチル化剤の総添加量は、フェノール系化合物 1 モ
【0036】

初期縮合物をスルホメチル化および／またはスルフィメチル化するために添加されるスルホメ
【0037】

このようにしてスルホメチル化および／またはスルフィメチル化したフェノール系樹脂の初期
【0038】

更に本発明では、上記フェノール系樹脂として、所望なれば、尿素、チオ尿素、メラミン、チ
【0039】

なお本発明のフェノール系樹脂の初期縮合物（初期共縮合物を含む）に、更に、アルデヒドお
【0040】

上記アルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体としては、フェノール系樹脂の初期縮合物（
【0041】

上記アルキロール化トリアゾン誘導体の合成には、通常、尿素系化合物 1 モルに対してアミン
【0042】

本発明で使用する合成樹脂バインダーには、更に、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸
【0043】

上記繊維シート、合成樹脂発泡体シート等の多孔質材料シートに合成樹脂バインダーを塗布あ
【0044】

該多孔質材料シート中の合成樹脂含浸量を調節するには、合成樹脂含浸後、該多孔質材料シー
【0045】

特に該多孔質材料シートが繊維シートの場合該繊維シートは厚みを減少するが、該繊維シート
【0046】

上記したように本発明の繊維に中空繊維を含む場合は、シート化した場合シートは高剛性にな
【0047】

上記多孔質材料シートに上記合成樹脂を塗布または含浸させた後、該多孔質材料シートは常温
【0048】

上記合成樹脂を塗布または含浸した上記多孔質材料シートは、該合成樹脂によって剛性、成形
【0049】

【難燃性多孔質材料シート】

（難燃性繊維シート）

上記繊維シートに上記難燃剤カプセルを付着させるには、上記繊維に上記難燃剤カプセルを混
【0050】

（難燃性合成樹脂発泡体シート）

上記合成樹脂発泡体シートに上記難燃剤カプセルを付着させるには、例えば、上記合成樹脂発
【0051】

該水分散液に水溶性樹脂を添加溶解させておくと、該難燃剤カプセルの合成樹脂発泡体シート
【0052】

上記難燃剤カプセルの水分散液や上記合成樹脂水溶液に添加する水溶性樹脂としては、例えば
【0053】

上記難燃剤カプセルは通常上記、繊維、合成樹脂発泡体等の多孔質材料に対して 5～80 質量
【0054】

本発明の繊維シート、合成樹脂発泡体シート等の多孔質材料シートは平板状あるいは所定形状
【0055】

該多孔質材料シートが特に繊維シートの場合、厚みを規制されているから、該粒体の膨張によ
【0056】

本発明の多孔質材料シートはホットプレスにより平板状に成形した後、熱圧プレスにより所定
【0057】

本発明の多孔質材料シートから得られる成形物の通気抵抗は、0.1～100 kPa・s/m
【0058】

ここで通気抵抗 R (Pa・s/m) とは通気性材料の通気の程度を表す尺度である。この通気
【0059】

$R = \Delta P / V$

ここで、 ΔP ($= P_1 - P_2$) : 圧力差 (Pa)、 V : 単位面積当りの通気量 ($m^3 / m^2 \cdot s$)

通気抵抗は、例えば、通気性試験機（製品名：KES-F8-AP1、カトーテック株式会社
【0060】

通気抵抗が 0.1～100 kPa・s/m の範囲にある成形物は吸音性に優れる。

【0061】

また該繊維シート、合成樹脂発泡体シート等の多孔質材料シートを表皮材、裏面材、芯材等の
【0062】

本発明の多孔質材料シートの片面または両面に、熱可塑性プラスチックフィルムを介して他の
【0063】

該熱可塑性プラスチックシートは、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン酢酸
【0064】

上記積層物は、例えば、Tダイより押し出された熱可塑性プラスチックフィルムを難燃性繊維
【0065】

【0066】

【0067】

【0068】

【0069】

【0070】

【0071】

【0072】

【0073】

【0074】

【0075】

【0076】

【0077】

【0078】

【0079】

【0080】

【0081】

【0082】

【0083】

【0084】

【0085】

【0086】

【0087】

【0088】

【0089】

【0090】

【0091】

【0092】

【0093】

【0094】

【0095】

【0096】

【0097】

【0098】

【0099】

【0100】

【0101】

【0102】

【0103】

【0104】

【0105】

【0106】

【0107】

【0108】

【0109】

【0110】

【0111】

【0112】

【0113】

【0114】

【0115】

【0116】

【0117】

【0118】

【0119】

【0120】

【0121】

【0122】

【0123】

【0124】

【0125】

【0126】

【0127】

【0128】

【0129】

【0130】

【0131】

【0132】

【0133】

【0134】

【0135】

【0136】

【0137】

【0138】

【0139】

【0140】

【0141】

【0142】

【0143】

【0144】

【0145】

【0146】

【0147】

【0148】

【0149】

【0150】

【0151】

【0152】

【0153】

【0154】

【0155】

【0156】

【0157】

【0158】

【0159】

【0160】

【0161】

【0162】

【0163】

【0164】

【0165】

【0166】

【0167】

【0168】

【0169】

【0170】

【0171】

【0172】

【0173】

【0174】

【0175】

【0176】

【0177】

【0178】

【0179】

【0180】

【0181】

【0182】

【0183】

【0184】

【0185】

【0186】

【0187】

【0188】

【0189】

【0190】

【0191】

【0192】

【0193】

【0194】

【0195】

【0196】

【0197】

【0198】

【0199】

【0200】

【0201】

【0202】

【0203】

【0204】

【0205】

【0206】

【0207】

【0208】

【0209】

【0210】

【0211】

【0212】

【0213】

【0214】

【0215】

【0216】

【0217】

【0218】

【0219】

【0220】

【0221】

【0222】

【0223】

【0224】

【0225】

【0226】

【0227】

【0228】

【0229】

【0230】

【0231】

【0232】

【0233】

【0234】

【0235】

【0236】

【0237】

【0238】

【0239】

【0240】

【0241】

【0242】

【0243】

【0244】

【0245】

【0246】

【0247】

【0248】

【0249】

【0250】

【0251】

【0252】

【0253】

【0254】

【0255】

【0256】

【0257】

【0258】

【0259】

【0260】

【0261】

【0262】

【0263】

【0264】

【0265】

【0266】

【0267】

【0268】

【0269】

【0270】

【0271】

【0272】

【0273】

【0274】

【0275】

【0276】

【0277】

【0278】

【0279】

【0280】

【0281】

【0282】

【0283】

【0284】

【0285】

【0286】

【0287】

【0288】

【0289】

【0290】

【0291】

【0292】

ポリエステル繊維（織度：12 d t e x、繊維長：45 mm）60質量%および低融点ポリエ
 【0055】
 [比較例1]
 実施例1において、難燃剤カプセルを繊維ウェブの目付量に対して1、3、100、120質
 【0056】
 上記実施例1および比較例1で得られた成形物について難燃性、外観を測定した結果を表1に
 【0057】
 【表1】

	難燃剤カプセル 添加量 (%)	難 燃 性 U L 9 4	外 観
実施例 1	5	V-2	繊維の柔軟性あり、良好
	20	V-1	"
	40	V-0	"
	60	V-0	"
	80	V-0	繊維表面が僅かに硬くなる。
比較例 1	1	燃 焼	繊維の柔軟性あり、良好
	3	燃 焼	"
	100	V-0	繊維表面が硬く脆い
	120	V-0	難燃剤の膜が表面に形成し繊維感無

【0058】
 表1から、比較例1において難燃剤カプセルの繊維目付量に対する添加量が5質量%に満たな
 【実施例2】
 【0059】
 ポリエステル繊維（織度：13 d t e x、繊維長：45 mm）75質量%および低融点ポリエ
 【0060】
 [比較例2]
 実施例2において、フェノールホルムアルデヒド初期共縮合物を、該シート化繊維の目付量
 【0061】
 上記実施例2および比較例2で得られた成形物について難燃性、吸音率、通気抵抗を測定した
 【0062】
 【表2】

	繊維に対する樹脂塗布量 (%)	難燃性 UL 94	吸音率 (%) (周波数 HZ)			通気抵抗 (kPa · s/m)
			500	1000	6000	
実施例 2	5	V-2	20	45	30	0.1
	10	V-2	25	55	50	1.6
	50	V-1	30	65	95	3.7
	100	V-1	30	75	90	12.3
	150	V-0	30	60	85	38.5
	200	V-0	25	55	60	97.2
比較例 1	3	V-2	10	30	20	0.05
	220	V-0	20	35	20	120.7
	250	V-0	5	30	12	153.4

【0063】
表 2 から、比較例 2 において合成樹脂バインダーの塗布量が 5 質量%未満の場合は、通気抵抗
【実施例 3】
【0064】

低融点ポリエステル繊維からなるスパンボンド法による目付量 30 g/m^2 の不織布に、アクリ
【0065】
【比較例 3】

実施例 3 において、ホットメルト接着剤粉末の散布量を 0.5 、 120 g/m^2 とした他は実施
【0066】
上記実施例 3 および比較例 3 で得られた成形物について難燃性、吸音率、通気抵抗、接着力を
【0067】
【表 3】

	接着剤の塗布量 (g/m^2)	難燃性 UL 94	吸音率 (%) (周波数 HZ)			通気抵抗 (kPa · s/m)	接着力 (N · cm/25mm)
			500	1000	6000		
実施例 3	1	V-1	25	40	70	0.12	0.12
	10	V-1	30	50	90	1.5	0.18
	50	V-1	30	70	85	7.8	0.20
	100	V-1	28	65	80	75.0	0.30
比較例 3	0.5	V-1	20	40	50	0.08	0.02
	120	V-1	17	35	22	110.0	0.30

【0068】
表 3 から、比較例 3 において、ホットメルト接着剤粉末の散布量が 1 g/m^2 未満の場合は層間
【実施例 4】
【0069】

ポリエステル繊維からなるスパンボンド法による目付量 40 g/m^2 の不織布に、スルホメチル
【0070】
【実施例 4-1】

実施例 4 において、スルホメチル化フェノールーアルキルレゾルシンーホルムアルデヒド初期
【0071】
【比較例 4】
実施例 4 において、ポリエチレンフィルムの厚さを 5、220 μm とした他は実施例 4 と同様
【0072】
上記実施例 4、実施例 4-1 および比較例 4 で得られた成形物の難燃性、吸音率、通気抵抗、
【0073】
【表 4】

	フィルムの厚さ (μm)	難燃性 UL 94	吸音率 (%) (周波数 Hz)			通気抵抗 ($\text{kPa} \cdot \text{s/m}$)	接着力 ($\text{N} \cdot \text{cm}/25\text{mm}$)
			500	1000	6000		
実施例 4	10	V-0	30	70	40	0.23	0.12
	50	V-0	40	97	60	7.8	0.18
	100	V-0	40	95	65	20.9	0.20
	200	V-0	35	75	45	95.3	0.30
実施例 4-1	10	V-1	32	70	40	0.21	0.12
	50	V-1	40	95	60	0.75	0.19
	100	V-1	45	90	65	21.0	0.21
	200	V-1	35	78	45	95.1	0.32
比較例 4	5	V-0	15	60	30	0.008	0.08
	220	V-0	10	60	20	127.0	0.30

【0074】
表 4 から、比較例 4 において、フィルムの厚さが 10 μm 未満の場合は層間接着力が低下し、
【実施例 5】
【0075】
ポリエステル繊維（繊維度：6 d t e x、繊維長：25 mm）60 質量%と低融点ポリエステル
【0076】
【実施例 5-1】
実施例 5 において、スルフィメチル化フェノールーアルキルレゾルシンーホルムアルデヒド初
【0077】
【比較例 5】
実施例 5 において、難燃剤カプセルを、ポリ燐酸アンモニウムとした他は実施例 5 と同様にし
【0078】
上記実施例 5、実施例 5-1 および比較例 5 で得られた成形物の難燃性、水/熱サイクル難燃
【0079】
【表 5】

	難燃性 UL 94	水/熱サイク ル後の難燃性 UL 94	吸音率 (%) (周波数 Hz)			通気抵抗 ($\text{kPa} \cdot \text{s/m}$)
			500	1000	6000	
実施例 5	V-0	V-0	20	64	95	3.9
実施例 5-1	V-1	V-1	25	65	95	3.8
比較例 5	V-0	燃 焼	20	60	80	3.0

【0080】
表 5 から、難燃剤をカプセル化していない比較例 5 は耐水性の良好な樹脂で被覆されている難

【0081】

上記実施例、比較例および以下の実施例で得られた成形物の試験方法は下記の通りである。

- (1) 難燃性
UL94: UL94規格に準じて試験を行った。
- (2) 外観
成形物の外観を目視にて観察した。
- (3) 水／熱サイクル難燃性
成形物を $40 \pm 2^\circ\text{C}$ の水中に1時間浸漬させ、次に $100 \pm 2^\circ\text{C}$ で3時間乾燥のサイクルを
- (4) 吸音率
JIS A 1405「管内法による建築材料の垂直入射吸音率測定法」に準じて垂直入射
- (5) 通気抵抗
通気性試験機（製品名：KES-F8-AP1、カトーテック株式会社製、定常流差圧測定
- (6) 接着力
成形物の表皮材と基材との接着力を JIS K 6854-2 に準じ、引張速度 100mm 。

【実施例6】

【0082】

ポリエステル繊維（織度：6 d t e x、繊維長：60mm）60質量%と、ポリプロピレン繊維

【実施例7】

【0083】

ポリエステル繊維からなるスパンボンド法による目付量 $40\text{g}/\text{m}^2$ の不織布に、スルホメチル

【実施例8】

【0084】

ポリエステル繊維（織度：3.5 d t e x、繊維長：30mm）65質量%とポリエステル中

【実施例9】

【0085】

実施例7において、ポリエステル繊維からなるスパンボンド法による目付量 $40\text{g}/\text{m}^2$ の不織

【実施例10】

【0086】

ポリエステル繊維（織度：0.5 d t e x、繊維長：65mm）60質量%と低融点ポリエス

【実施例11】

【0087】

衣類や自動車の内装材等として使用した繊維製品のスクラップを解繊して得られた再生繊維7

【実施例12】

【0088】

ポリエステル繊維（織度：12 d t e x、繊維長：35mm）50質量%と、低融点ポリエス

【実施例13】

【0089】

ポリエステル繊維（織度：12 d t e x、繊維長：60mm）50質量%とアラミド繊維（織

【実施例14】

【0090】

ポリエチレンが $20\mu\text{m}$ の厚さでラミネートされたポリエステル繊維からなるスパンボンド法

【実施例15】

【0091】

実施例14で用いた難燃性不織布シート表皮材を実施例13で用いたシート化繊維を基材とし

【実施例16】

【0092】

ポリエステル繊維（織度：11 d t e x、繊維長：50mm）70質量%と低融点ポリエス

【実施例17】

【0093】

実施例16で用いた表皮材を実施例13で用いた難燃性繊維シートを基材として重合し、20

【実施例18】

【0094】

ポリエステルオールからなる厚さ 20mm 、 $300\text{g}/\text{m}^2$ のエステル系発泡ウレタンフォーム

【0095】

【比較例6】

実施例18において、難燃剤カプセルを、ポリリン酸アンモニウムとしたこと以外は同様にし

上記実施例 18、比較例 6 で得られた成形物の難燃性、水／熱サイクル難燃性、吸音率、通気
 【0096】
 【表 6】

	難燃性 UL 94	水／熱サイク ル後の難燃性 UL 94	吸 音 率 (%) (周波数 HZ)			通気抵抗 (kPa・s/m)
			500	1000	6000	
実施例 18	V-0	V-0	25	75	98	2.8
比較例 6	V-1	燃 焼	28	75	98	2.9

【0097】
 表 6 に示された結果より、カプセル化されていない難燃剤を使用した比較例 6 は、耐水性の良
 【実施例 19】
 【0098】
 実施例 18 で得られた B 状態の難燃性多孔質材料シートを基材とし、さらに上記実施例 8 で得
 【実施例 20】
 【0099】

ポリエステル繊維からなるスパンボンド法による目付量 40 g/m^2 の不織布に、スルホメチル化
 さらに基材として、ポリエーテルポリオールからなる、厚さ 1.5 mm 、重量 200 g/m^2 のエ
 【産業上の利用可能性】
 【0100】
 本発明の繊維シート、合成樹脂発泡体シート等の多孔質材料シートは高い難燃性を有し、かつ

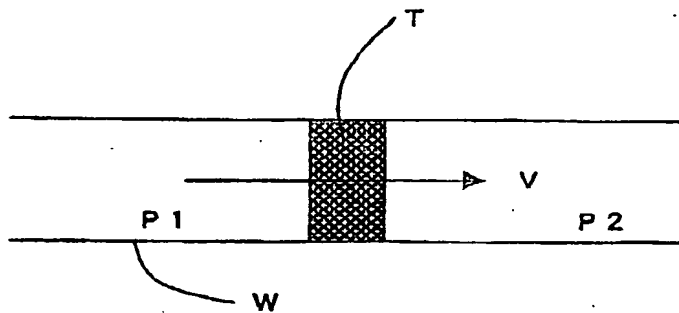
- 【書類名】請求の範囲
- 【請求項 1】
多孔質材料に難燃剤を合成樹脂被膜で被覆した難燃剤カプセルを付着せしめたことを特徴とす
- 【請求項 2】
該難燃剤カプセルは多孔質材料に対して 5～80 質量%添加されている請求項 1 に記載の難燃
- 【請求項 3】
該難燃剤は水溶性であり、該合成樹脂被膜は水不溶性である請求項 1 または請求項 2 に記載の
- 【請求項 4】
該多孔質材料は繊維である請求項 1 に記載の難燃性多孔質材料シート。
- 【請求項 5】
該繊維は中空繊維であるかまたは中空繊維が混合されている請求項 1～請求項 4 に記載の難燃
- 【請求項 6】
該繊維には融点 180℃以下の低融点繊維が混合されている請求項 1～請求項 5 に記載の難燃性
- 【請求項 7】
該繊維には合成樹脂バインダーが繊維に対して 5～200 質量%添加されている請求項 1～請
- 【請求項 8】
該合成樹脂バインダーは水溶液である請求項 7 に記載の難燃性多孔質材料シート。
- 【請求項 9】
該水溶液には水溶性樹脂が溶解されている請求項 8 に記載の難燃性多孔質材料シート。
- 【請求項 10】
該合成樹脂バインダーはフェノール系樹脂であり、スルホメチル化および/またはスル
- 【請求項 11】
フイメチル化されている請求項 9 または請求項 10 に記載の難燃性多孔質材料シート。
- 【請求項 12】
該多孔質材料は合成樹脂発泡体である請求項 1 に記載の難燃性多孔質材料シート。
- 【請求項 13】
該合成樹脂発泡体には合成樹脂バインダーが合成樹脂発泡体に対して 5～200 質量%添加さ
- 【請求項 14】
該合成樹脂バインダーは水溶液である請求項 12 に記載の難燃性多孔質材料シート。
- 【請求項 15】
該水溶液には水溶性樹脂が溶解されている請求項 13 に記載の難燃性多孔質材料シート。
- 【請求項 16】
該合成樹脂バインダーはフェノール系樹脂であり、スルホメチル化および/またはスルフィメ
- 【請求項 17】
請求項 1～請求項 15 に記載の難燃性多孔質材料シートを所定形状に成形したことを特徴とす
- 【請求項 18】
通気抵抗が 0.1～100 kPa・s/m である請求項 16 に記載の成形物。
- 【請求項 19】
請求項 1～請求項 15 に記載の難燃性多孔質材料シートの片面または両面に他の多孔質材料シ
- 【請求項 20】
難燃性多孔質材料シートの片面または両面に厚さ 10～200 μm の熱可塑性プラスチックフ
- 【請求項 21】
難燃性多孔質材料シートの片面または両面にホットメルト接着剤粉末を 1～100 g/m² の
- 【請求項 22】
請求項 18～請求項 19 に記載の積層物を所定形状に成形したことを特徴とする成形物。
- 【請求項 23】
通気抵抗が 0.1～100 kPa・s/m である請求項 21 に記載の成形物。
- 請求項 16、請求項 17、請求項 21 および請求項 22 のいずれかに記載の成形物からなるこ

【書類名】要約書

【要約】

本発明の課題は、難燃性に富む繊維シート、合成樹脂発泡体シートおよびその成形物および該繊維、合成樹脂発泡体に難燃剤カプセルを付着せしめた難燃性繊維シート、難燃性合成樹脂発

【書類名】 図面
【図 1】



答 弁 書

特許庁審査官 川端 康之 殿

1. 国際出願の表示 PCT/J P 2005/001808

2. 出 願 人

名 称

名古屋油化株式会社

NAGOYA OILCHEMICAL CO., LTD.

あて名

〒476-0001

日本国愛知県東海市南柴田町ホの割213番地の5

213-5, Honowari, Minamishibata-cho, Tokai-shi,

Aichi 476-0001 JAPAN

国 籍

日本国 J a p a n

住 所

日本国 J a p a n

3. 代 理 人

氏 名

(7547) 弁理士 宇佐見 忠男

USAMI Tadao

あて名

〒467-0035

日本国愛知県名古屋市瑞穂区弥富町

月見ヶ岡32番地102号

No. 102, 32 Tsukimigaoka, Yatomi-cho,

Mizuho-ku, Nagoya-shi, Aichi 467-0035 JAPAN

4. 通知の日付

31. 5. 2005

5. 答弁の内容

請求項の範囲を下記の通り補正する。

請求項1 (補正後) スルホメチル化および/またはスルフィメチル化されているフェノール系樹脂を繊維に対して5~200質量%添加されている繊維シートに難燃剤を合成樹脂被膜で被覆した難燃剤カプセルを付着せしめたことを特徴とする難燃性繊維シート。

- 請求項 2 (補正後) 該難燃剤カプセルは繊維に対して 5～80 質量%添加されている請求項 1 に記載の難燃性繊維シート。
- 請求項 3 (補正後) 該難燃性剤は水溶性であり、該合成樹脂被膜は水不溶性である請求項 1 または請求項 2 に記載の難燃性繊維シート。
- 請求項 4 (削除)
- 請求項 5 (補正後) 該繊維は中空繊維であるかまたは中空繊維が混合されている請求項 1～3 に記載の難燃性繊維シート。
- 請求項 7～請求項 15 (削除)
- 請求項 16 (補正後) 請求項 1～請求項 5 に記載の難燃性繊維シートを所定形状に成形したことを特徴とする成形物。
- 請求項 18 (補正後) 請求項 1～5 に記載の難燃性繊維シートの片面または両面に他の多孔質材料シートを積層したことを特徴とする積層物。
- 請求項 19 (補正後) 難燃性繊維シートの片面または両面に厚さ 10～200 μm の熱可塑性プレスチックフィルムを介して他の多孔質材料シートを積層した請求項 18 に記載の積層物。
- 請求項 20 (補正後) 難燃性繊維シートの片面または両面にホットメルト接着剤粉末を 1～100 g/m^2 の割合で散布し、該ホットメルト接着剤粉末散布層を介して他の多孔質材料シートを積層した請求項 19 に記載の積層物。
- 請求項 21 (補正後) 請求項 18～請求項 19 に記載の積層物を所定形状に成形したことを特徴とする成形物。

上記訂正の趣旨は、多孔質材料として繊維シートを選択し、該繊維シートにスルホメチル化および/またはスルフィメチル化されているフェノール系樹脂を合成樹脂バインダーとして添加したことにある。

フェノール系樹脂をスルホメチル化および/またはスルフィメチル化した場合には、フェノール系樹脂水溶液の酸性～アルカリ性の広い範囲における安定性が改良される(本願明細書段落[0025],[0037])。

引用文献 1 (JP 9-13037 A) には、カプセル化された難燃剤組成物が開示され、引用文献 (JP11-323015 A) にはマイクロカプセルに包含された難燃剤を繊維布帛に被覆した難燃性構造物が開示されているが、繊維のバインダーとして、スルホメチル化および/またはスルフィメチル化されているフェノール系樹脂を使用することは開示されていない。

引用文献 3 (JP2000-327797 A) および引用文献 4 (JP2000-327797 A) には、フィル

ホメチル化および／またはスルフィメチル化されているフェノール樹脂を繊維のバインダーとして使用することが開示されているが、繊維に難燃剤カプセルを付着させることは開示されていない。

本発明では、取扱いの容易な点から合成樹脂バインダーとして合成樹脂の水溶性を使用し、そのために水溶性の難燃剤を水不溶性の合成樹脂被膜で被覆するのである。そして酸性—アルカリ性の広い範囲で安定な水溶液を得るために、合成樹脂バインダーであるフェノール樹脂をスルホメチル化および／またはスルフィメチル化するのであり、このような本発明は引用文献1～引用文献4から安易に想到されるものとは云えず、したがって本発明は新規性および進歩性を有する。

6. 添付書類の目録 手続補正書 1 通

手 続 補 正 書

(法第6条の規定に基づく命令による補正)

特許庁審査官 川端 康之 殿

1. 国際出願の表示 PCT/JP2005/001808

2. 出 願 人

名 称

名古屋油化株式会社

NAGOYA OILCHEMICAL CO., LTD.

あて名

〒476-0001

日本国愛知県東海市南柴田町ホの割213番地の5
213-5, Honowari, Minamishibata-cho, Tokai-shi,
Aichi 476-0001 JAPAN

国 籍

日本国 J a p a n

住 所

日本国 J a p a n

3. 代 理 人

氏 名

(7547) 弁理士 宇佐見 忠男

USAMI Tadao

あて名

〒467-0035

日本国愛知県名古屋市瑞穂区弥富町
月見ヶ岡32番地102号No. 102, 32 Tsukimigaoka, Yatomi-cho,
Mizuho-ku, Nagoya-shi, Aichi 467-0035 JAPAN

4. 補正の対象

明細書および請求の範囲および要約書

5. 補正の内容

- (1) 明細書第1頁第2行の「難燃性多孔質材料シート」を「難燃性繊維シート」に補正する。
- (2) 明細書第2頁第2行～第3行の「多孔質材料に難燃剤を合成樹脂被膜で被覆し

た難燃剤カプセルを付着せしめた難燃性多孔質材料シート」を「スルホメチル化および／またはスルフィメチル化されているフェノール系樹脂を繊維に対して5～200質量%添加されている繊維シートに難燃剤を合成樹脂被膜で被覆した難燃剤カプセルを付着せしめたことを特徴とする難燃性繊維シート」に補正する。

- (3) 明細書第2頁第4行「多孔質材料」を「繊維」に補正する。
- (4) 明細書第2頁第6行「多孔質材料」を「難燃性繊維シート」に補正する。
- (5) 明細書第2頁第8行～17行「該繊維には合成樹脂バインダーが繊維に対して5～200質量%添加されていることが望ましい。また該合成樹脂バインダーは水溶性であることが望ましく、該水溶液には水溶性樹脂が溶解されていることが望ましい。該合成樹脂バインダーはフェノール系樹脂であり、スルホメチル化および／またはスルフィメチル化されていることが望ましい。また更に、該多孔質材料は合成樹脂発泡体であることが望ましく、該合成樹脂発泡体には合成樹脂バインダーが合成樹脂発泡体に対して5～200質量%添加されていることが望ましい。該合成樹脂バインダーは水溶液であることが望ましい。該水溶液には水溶性樹脂が溶解樹脂バインダーは水溶液であることが望ましい。該水溶液には水溶性樹脂が溶解されていることが望ましい。該合成樹脂バインダーはフェノール系樹脂であり、スルホメチル化および／またはスルフィメチル化されていることが望ましい。」を削除する。
- (6) 明細書第2頁第18行「多孔質材料シート」を「繊維シート」に補正する。
- (7) 明細書第2頁第20行「多孔質材料シート」を「繊維シート」に補正する。
- (8) 明細書第2頁第21行「多孔質材料シート」を「繊維シート」に補正する。
- (9) 明細書第2頁第23行～第24行「多孔質材料シート」を「繊維シート」に補正する。
- (10) 明細書第3頁第3行～4行「合成樹脂発泡体シート等の難燃性多孔質材料シート」を削除する。
- (11) 明細書第3頁第5行「多孔質材料シート」を「繊維シート」に補正する。
- (12) 明細書第3頁第5行～第7行「該難燃剤カプセルは粒子状で難燃性多孔質材料シートに付着しているから該難燃性多孔質材料シートの通気性を阻害しない」を「該難燃剤カプセルは粒子状で難燃性繊維シートに付着しているから該難燃性繊維シートの通気性を阻害しない。」に補正する。
- (13) 明細書第3頁第7行「難燃性多孔質材料シートが特に、」を削除する。
- (14) 明細書第3頁第11行～第12行「通常合成樹脂バインダー」を「通常合成

樹脂バインダーとしてのスルホメチル化またはスルフィメチル化されているフェノール系樹脂」に補正する。

- (15) 明細書第3頁第13行「多孔質材料シート」を「繊維シート」に補正する。
- (16) 明細書第3頁第18行～第19行「難燃性合成樹脂発泡体シート等の難燃性多孔質材料シート」を削除する。
- (17) 明細書第3頁第24行～第26行「[多孔質材料] 本発明で使用される多孔質材料としては、例えば、繊維、合成樹脂発泡体がある。本発明において該多孔質材料は、繊維シート、合成樹脂発泡体シート等の多孔質材料シートとして使用される」を削除する。
- (18) 明細書第3頁第27行「本発明」を「本発明の繊維シート」に補正する。
- (19) 明細書第5頁第11行～第18行「[合成樹脂発泡体] 本発明で使用される合成樹脂発泡体としては、例えば、連続気泡構造を有するポリウレタン発泡体（軟質ポリウレタン発泡体、硬質ポリウレタン発泡体を含む）、ポリウレタン、ポリプロピレン等のポリオレフィン発泡体、ポリ塩化ビニル発泡体、ポリスチレン発泡体、アクリロニトリルースチレンーブタジエン共重合体、メラミン樹脂、尿素樹脂等のアミノ系樹脂発泡体、エポキシ樹脂発泡体、1価フェノール、多価フェノール等のフェノール系化合物からなるフェノール系樹脂発泡体等がある。本発明において上記合成樹脂発泡体は、合成樹脂発泡体シートとして使用される。」を削除する。
- (20) 明細書第6頁第18行～第19行「難燃性合成樹脂発泡体シート等の難燃性多孔質材料シート」を削除する。
- (21) 明細書第8頁第4行～第5行「合成樹脂発泡体シート等の多孔質材料シート」を削除する。
- (22) 明細書第8頁第8行～第23行「上記繊維のバインダーとして使用される合成樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンープロピレン共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、フッ素樹脂、熱可塑性アクリル樹脂、熱可塑性ポリエステル、熱可塑性ポリアミド、熱可塑性ウレタン樹脂、アクリロニトリルースチレン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、アクリロニトリルースチレン共重合体、エチレンープロピレン共重合体、エチレンープロピレン共重合体、エチレンープロピレンターポリマー、エチレンー酢酸ビニル共重合体等の熱可塑性合成樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、熱可化型アクリル樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、

エポキシ樹脂、熱硬化性合成樹脂等が使用されるが、該合成樹脂を生成するウレタン樹脂プレポリマー、エポキシ樹脂プレポリマー、メラミン樹脂プレポリマー、尿素樹脂プレポリマー、フェノール樹脂プレポリマー、ジアリルフタレートポリマー、アクリルオリゴマー、多価イソシアナート、メタクリルエステルモノマー、ジアリルフタレートモノマー等のプレポリマー、オリゴマー、モノマー等の合成樹脂前駆体を使用されてもよい。上記合成樹脂は単独あるいは二種以上併用されてもよく、通常エマルジョン、ラテックス、水溶液、有機溶剤溶液等として使用される。」を削除する。

- (23) 明細書第8頁第24行「望ましいの」を削除する。
- (24) 明細書第8頁第28行「されてもよい」を「される」に補正する。
- (25) 明細書第11頁第6行「することが望ましい」を「する」に補正する。
- (26) 明細書第13頁第1行「等の多孔質材料シート」および「該」を削除する。
- (27) 明細書第14頁第7行「合成樹脂発泡体シート等の難燃性多孔質材料シート」を削除する。
- (28) 明細書第16頁第26行「合成樹脂発泡体シート等の多孔質材料シート」を削除する。
- (29) 明細書第16頁第27行「液状合成樹脂あるいは」を削除し、「多孔質材料シート」を「繊維シート」に補正する。
- (30) 明細書第16頁第28行「液状合成樹脂あるいは」を削除する。
- (31) 明細書第17頁第2行「多孔質材料シート」を「繊維シート」に補正する。
- (32) 明細書第17頁第4行「特に該多孔質材料シートが繊維シートの場合」を削除する。
- (33) 明細書第17頁第14行「多孔質材料シート」を「繊維シート」に補正する。
- (34) 明細書第17頁第14行~第15行「多孔質材料シート」を「繊維シート」に補正する。
- (35) 明細書第17頁第18行「多孔質材料シート」を「繊維シート」に補正する。
- (36) 明細書第17頁第19行~第20行「多孔質材料シート」を「繊維シート」に補正する。
- (37) 明細書第17頁第22行「多孔質材料シート」を「該繊維シート」に補正する。
- (38) 明細書第17頁第24行「[難燃性多孔質材料シート] (難燃性繊維シート) を[難燃性繊維シート] に補正する。
- (39) 明細書第18頁第8行~第19行「(難燃性合成樹脂発泡体シート) 上記合

成樹脂発泡体シートに上記難燃剤カプセルを付着させるには、例えば、上記合成樹脂発泡体シートに合成樹脂バインダーを塗布または含浸する場合には、該合成樹脂バインダーに混合する方法、上記合成樹脂発泡体シートの表面に上記難燃剤カプセルを水に分散した水分散液に水溶性樹脂を添加溶解させておくと、該難燃剤カプセルの合成樹脂発泡体シートに対する付着力を高めることが出来る。また上記合成樹脂発泡体シートに合成樹脂液を塗布または含浸させる場合には、該合成樹脂発泡体シートに塗布または含浸させる場合には、該合成樹脂発泡体シートに塗布または含浸させた合成樹脂液が未乾燥の状態で難燃剤カプセル水分散液を塗布すれば、該合成樹脂によって該難燃剤カプセルを該合成樹脂発泡体シートに強固に付着させることが出来る。更に該合成樹脂溶液が水溶液の場合には、水溶性樹脂を添加溶解させておくと、該難燃性カプセルの該合成樹脂発泡体シートに対する付着力を更に高めることが出来る。」を削除する。

- (40) 明細書第18頁第28行「合成樹脂発泡体シート等の多孔質材料シート」を削除する。
- (41) 明細書第19頁第3行「多孔質材料シート」を「繊維シート」に補正する。
- (42) 明細書第19頁第5行「多孔質材料シートが特に」を削除する。
- (43) 明細書第19頁第8行「多孔質材料シート」「繊維シート」に補正する。
- (44) 明細書第19頁第12行「合成樹脂発泡体シート等の多孔質材料シート」を削除する。
- (45) 明細書第19頁第19行「多孔質材料シート」を「繊維シート」に補正する。
- (46) 明細書第20頁第2行「合成樹脂発泡体シート等の多孔質材料シート」を削除する。
- (47) 明細書第20頁第3行「多孔質材料シート」を「繊維シート」に補正する。
- (48) 明細書第20頁第5行「プレスチックシート」を「プレスチックフィルム」に補正する。
- (49) 明細書第20頁第23行「多孔質材料シート」を「繊維シート」に補正する。
- (50) 明細書第21頁第7行段落[0054]～明細書第24頁段落[0068]

「実施例1 [0054] ポリエステル繊維（繊維度：12 d t e x、繊維長：45 mm）60質量%および低融点ポリエステル繊維（繊維度：15 d t e x、繊維長：40 mm）40質量%からなる繊維ウェブに対し、ポリ燐酸アンモニウムをメラミン樹脂で被覆した難燃剤カプセル（粒径15～20 μ m）を、該繊維ウェブの目付量に対して5、20、40、60、80質量%の割合で添加混合し、加熱しながら該低融点ポリエステ

ル繊維を結着材として該難燃剤カプセルを繊維に結着させ、目付量 400 g/m^2 、厚さ 20 mm の難燃性繊維シートを得た。得られた該繊維シートを加熱-冷圧プレス成形して厚さ 5 mm の成形物を得た。[0055] [比較例1] 実施例1において、難燃剤カプセルを繊維ウェブの目付量に対して1、3、100、120質量%の割合で添加した他は実施例1と同様にして成形物を得た。[0056] 上記実施例1および比較例1で得られた成形物について難燃性、外観を測定した結果を表1に示す。[0057] 【表1】

	難燃剤カプセル 添加量 (%)	難 燃 性 UL 9 4	外 観
実施例 1	5	V-2	繊維の柔軟性あり、良好
	20	V-1	"
	40	V-0	"
	60	V-0	"
	80	V-0	繊維表面が僅かに硬くなる。
比較例 1	1	燃 焼	繊維の柔軟性あり、良好
	3	燃 焼	"
	100	V-0	繊維表面が硬く脆い
	120	V-0	難燃剤の膜が表面に形成し繊維感無

[0058] 表1から、比較例1において難燃剤カプセルの繊維目付量に対する添加量が5質量%に満たない場合は難燃性が不足し、また80質量%を越える場合は成形物の外観が悪く繊維表面が硬く脆くなる。実施例2 [0059] ポリエステル繊維(繊維度: 13 d tex 、繊維長: 45 mm) 75質量%および低融点ポリエステル繊維(軟化点: 130°C 、繊維度: 12 d tex 、繊維長: 40 mm) 25質量%からなる繊維ウェブを、加熱させながら該低融点ポリエステル繊維を結着材としてシート化繊維(厚さ: 20 mm 、目付量: 400 g/m^2)を製造した。次に合成樹脂バインダーとしてフェノール-ホルムアルデヒド初期縮合物(50質量%固形分)を該シート化繊維の目付量に対して5、10、50、100、150、200質量%の塗布量になるようにロールにて含浸塗布した後、更にその両面にトリメチルホスフェートがフェノール樹脂で被覆されている難燃剤カプセル(粒径: $2\sim 5\text{ }\mu\text{m}$)を、該シート化繊維の目付量に対し20質量%(片面10質量%)になるよう散布し、 $130\sim 140^\circ\text{C}$ で5分間乾燥させ、該シート化繊維をプレキユアすると同時に、該難燃剤カプセルが該シート化繊維の両面に付着した難燃性繊維シートを得た。得られたプレキユア後の該繊維シートを 200°C で60秒間熱圧プレ

ス成形し、厚さ8mmの成形物を得た。[0060]〔比較例2〕実施例2において、フェノールホルムアルデヒド初期共縮合物を、該シート化繊維の目付量に対して3、220、250質量%の塗布量になるようにした他は実施例2と同様にして厚さ8mmの成形物を得た。[0061]上記実施例2および比較例2で得られた成形物について難燃性、吸音率、通気抵抗を測定した結果を表2に示す。[0062]【表2】

	繊維に対する樹脂塗布量(%)	難燃性 UL94	吸音率(%) (周波数Hz)			通気抵抗 (kPa・s/m)
			500	1000	6000	
実施例2	5	V-2	20	45	30	0.1
	10	V-2	25	55	50	1.6
	50	V-1	30	65	95	3.7
	100	V-1	30	75	90	12.3
	150	V-0	30	80	85	38.8
	200	V-0	25	55	60	97.2
比較例1	3	V-2	10	30	20	0.05
	220	V-0	20	35	20	120.7
	250	V-0	5	30	12	153.4

[0063]表2から、比較例2において合成樹脂バインダーの塗布量が5質量%未満の場合は、通気抵抗が小さ過ぎて吸音率も低周波から高周波の全域で悪くなり、200質量%を越える場合は、逆に通気抵抗が大きくなってやはり低周波から高周波の全域での吸音率が悪くなる。このように樹脂量によって吸音率が調節出来る。実施例3

[0064]低融点ポリエステル繊維からなるスパンボンド法による目付量30g/m²の不織布に、アクリル樹脂エマルジョン(50質量%固形分)80質量部と、スルファミン酸アンモニウムをウレタン樹脂で被覆した難燃剤カプセル(50質量%水分散液、粒径0.5~2μm)20質量部を添加混合した含浸液を、該不織布に対して固形分として目付量の40質量%の塗布量になるように含浸せしめ、更にホットメルト接着剤粉末としてポリアミドからなる粉体(融点150℃、粒度20~30μm)を該不織布の片面に1、10、50、100g/m²の塗布量で散布し、120~130℃で5分間乾燥させ、該アクリル樹脂エマルジョンを乾燥させると同時に、該難燃剤カプセルを繊維に結着させた片面ホットメルト接着剤塗布難燃性不織布繊維シートを得た。得られた該不織布繊維シートを表皮材とし、基材としてフェノール樹脂が目付量の15質量%塗布されている目付量800g/m²のガラスウール原綿を用い、該不織布繊維シートのホットメルト接着剤塗布面が基材のガラスウール側になるように重合して、210℃で50秒間熱圧プレス成形し、厚さ8mmの成形物を得た。

[0065]〔比較例3〕実施例3において、ホットメルト接着剤粉末の散布量を0.5、120g/m²とした他は実施例3と同様にして厚さ8mmの成形物を得た。[0066]上

記実施例3および比較例3で得られた成形物について難燃性、吸音率、通気抵抗、接着力を測定した結果を表3に示す。

[0067][表3]

	接着剤の 塗布量 (g/m ²)	難燃性 UL94	吸 音 率 (%) (周波数 H Z)			通気抵抗 (kPa · s/m)	接着力 (N · cm/25mm)
			500	1000	6000		
実施例3	1	V-1	25	40	70	0.12	0.12
	10	V-1	30	50	90	1.5	0.18
	50	V-1	30	70	85	7.8	0.20
	100	V-1	28	65	80	75.0	0.30
比較例3	0.5	V-1	20	40	50	0.08	0.02
	120	V-1	17	35	22	110.0	0.30

[0068]表3から、比較例3において、ホットメルト接着剤粉末の散布量が1g/m²未満の場合は層間接着力が大巾に低下し、100g/m²を越える場合は通気抵抗が高くなって吸音率が低下する。」を削除する。

(51) 明細書第24頁段落[0069]「実施例4」を「実施例1」に補正する。

(52) 明細書第25頁第9行「[実施例4-1]実施例4」を「[比較例1]実施例1」に補正する。

(53) 明細書第25頁第11行「実施例4」を「実施例1」に補正する。

(54) 明細書第25頁第12行「[比較例4] 実施例4」を「[比較例2] 実施例1」に補正する。

(55) 明細書第25頁第13行「実施例4」を「実施例1」に補正する。

(56) 明細書第25頁第14行「実施例4、実施例4-1および比較例4」を「実施例1、比較例1および比較例2」に補正する。

(57) 明細書第25頁第15行「表4」を「表1」に補正する。

(58) 明細書25行段落[0073]「[表4]

	フィルムの厚さ (μm)	難燃性 UL94	吸音率 (%) (周波数 Hz)			通気抵抗 ($\text{kPa} \cdot \text{s/m}$)	接着力 ($\text{N} \cdot \text{cm}/25\text{mm}$)
			500	1000	6000		
実施例 4	10	V-0	30	70	40	0.23	0.12
	50	V-0	40	97	60	7.8	0.18
	100	V-0	40	95	65	20.9	0.20
	200	V-0	35	75	45	95.3	0.30
実施例 4-1	10	V-1	32	70	40	0.21	0.12
	50	V-1	40	95	60	0.75	0.19
	100	V-1	45	90	65	21.0	0.21
	200	V-1	35	78	45	95.1	0.32
比較例 4	5	V-0	15	60	30	0.008	0.08
	220	V-0	10	60	20	127.0	0.30

を「[表 1]」に補正する。

	フィルムの厚さ (μm)	難燃性 UL94	吸音率 (%) (周波数 Hz)			通気抵抗 ($\text{kPa} \cdot \text{s/m}$)	接着力 ($\text{N} \cdot \text{cm}/25\text{mm}$)
			500	1000	6000		
実施例 1	10	V-0	30	70	40	0.23	0.12
	50	V-0	40	97	60	7.8	0.18
	100	V-0	40	95	65	20.9	0.20
	200	V-0	35	75	45	95.3	0.30
比較例 1	10	V-1	32	70	40	0.21	0.12
	50	V-1	40	95	60	0.75	0.19
	100	V-1	45	90	65	21.0	0.21
	200	V-1	35	78	45	95.1	0.32
比較例 2	5	V-0	15	60	30	0.008	0.08
	220	V-0	10	60	20	127.0	0.30

(59) 明細書第26頁第1行「表4から、比較例4において」を「表1から、比較例2において」に補正する。

(60) 明細書第26頁第5行「樹脂」を「樹脂を使用した比較例1」に補正する。

(61) 明細書第26頁第6行「実施例5」を「実施例2」に補正する。

(62) 明細書第26頁第17行「[実施例5-1] 実施例5において」を「[比較例3]

実施例 2 において」に補正する。

(63) 明細書第 26 頁第 19 行「実施例 5」を「実施例 2」に補正する。

(64) 明細書第 26 頁第 20 行「[比較例 5] 実施例 5 において」を「[比較例 4] 実施例 2 において」に補正する。

(65) 明細書第 26 頁第 21 行「実施例 5」を「実施例 2」に補正する。

(66) 明細書第 26 頁第 22 行「実施例 5、実施例 5-1 および比較例 5」を「実施例 2、比較例 3 および比較例 4」に補正する。

(67) 明細書第 26 頁第 23 行「表 5」を「表 2」に補正する。

(68) 明細書第 26 頁段落[0079]「表 5」

	難燃性 UL94	水/熱サイクル後 の難燃性 UL94	吸音率 (%) (周波数 HZ)			通気抵抗 (kPa・s/m)
			500	1000	6000	
実施例 5	V-0	V-0	20	64	95	3.9
実施例 5-1	V-1	V-1	25	65	95	3.8
比較例 5	V-0	燃焼	20	60	80	3.0

を「表 2」

	難燃性 UL94	水/熱サイクル後 の難燃性 UL94	吸音率 (%) (周波数 HZ)			通気抵抗 (kPa・s/m)
			500	1000	6000	
実施例 2	V-0	V-0	20	64	95	3.9
比較例 3	V-1	V-1	25	65	95	3.8
比較例 4	V-0	燃焼	20	60	80	3.0

に補正する。

- (69) 明細書第27頁段落[0080]「表5」を「表2」にし、「比較例5」を「比較例4」に、「実施例5」を「実施例2」に、「実施例5-1」を「比較例3」に補正する。
- (70) 明細書第27頁段落[0082] 「実施例6 [0082] ポリエステル繊維（繊度：6 d t e x、繊維長：60 mm）60質量%と、ポリプロピレン繊維（繊度：8 d t e x、繊維長：45 mm）40質量%からなる繊維ウェブを使用し、該ポリプロピレン繊維の融点以上に加熱し、該ポリプロピレン繊維を結着材として目付量1000 g/m²、厚さ20 mmのシート化繊維を製造した。アクリル樹脂エマルジョン（50質量%固形分）50質量部に難燃剤カプセルとして、「TERRAJU C-60」（商品名：BUDENHEIM IBERICA社製）50質量部を添加混合し含浸液を得た。この含浸液を用いて該シート化繊維に固形分として目付量の50質量%の含有量になるように含浸せしめ、120～130℃で7分間乾燥させて難燃性繊維シートを得た。該繊維シートを200℃で数分間加熱した後、冷圧プレス機で所定形状に成形した。この成形物の難燃性はUL94規格のV-0であり、通気抵抗は1.6 kPa・s/mであり、吸音性および耐水、耐候性にも優れ、自動車のルームパーテーションサイレンサや天井材として有用である。」を削除する。
- (71) 明細書第28頁第5行「実施例7」を「実施例3」に補正する。
- (72) 明細書第28頁段落[0084] 「実施例8 [0084] リエステル繊維（繊度：3.5 d t e x、繊維長：30 mm）65質量%とポリエステル中空繊維（中空率：30%、繊度：7 d t e x、繊維長：50 mm）20質量%および低融点ポリエステル繊維（軟化点：120℃、繊度：5 d t e x、繊維長：50 mm）15質量%からなる繊維ウェブを使用し、ニードルパンチング法によってシート化繊維（目付量：80 g/m²）を製造した。次にフッ素系撥水撥油剤（40質量%固形分）5質量部とポリビニルアルコール（10質量%固形分水溶液、酸化度：99 mol%）50質量部を水45質量部に添加混合した含浸液を、該シート化繊維に固形分として目付量の10質量%の塗布量になるように含浸せしめた後、ポリアミドからなるホットメルト接着剤粉末（粒径：15 μm、融点：140℃）60質量部と難燃剤カプセルとして「TERRAJU C-80」（商品名：BUDENHEIM IBERICA社製）40質量部を添加混合したものを、該含浸液が含浸された該シート化繊維の片面に該シート化繊維の目付量の20質量%の塗布量になるように散布し、145℃で5分間乾燥させ該ポリビニルアルコールおよびホットメルト接着剤により該難燃剤カ

プセルを繊維に結着させた難燃性繊維シートを得た。得られた該繊維シートを表皮材とし、基材としてフェノール樹脂が目付量の15質量%塗布されている目付量 400 g/m^2 のガラスウール原綿を用い、該表皮材の難燃剤カプセルが塗布されている面が基材面に重なるように重合し、 180°C で60秒間熱圧プレス成形した。この成形物の難燃性はUL94規格のV-0で、通気抵抗は $7.1\text{ kPa}\cdot\text{s/m}$ であり、吸音性および耐水、耐候性にも優れ、自動車のフードサイレンサ、ダッシュアウタサイレンサ、ダッシュサイレンサ、カウルサイドサイレンサとして有用である。実施例9[0085]実施例7において、ポリエステル繊維からなるスパンボンド法による目付量 40 g/m^2 の不織布の代りに、ポリエステル繊維からなるスパンボンド法による目付量 40 g/m^2 の不織布の片面に多孔性ポリエチレンフィルムが $30\text{ }\mu\text{m}$ の膜厚でラミネート加工された不織布を用いて難燃剤カプセルの塗布面を多孔性フィルム面とした他は実施例7と同様にして成形物を得た。この成形物の難燃性はUL94規格のV-0で、通気抵抗は $54.5\text{ kPa}\cdot\text{s/m}$ であり、吸音性および耐水、耐候性にも優れ、自動車のフードサイレンサや家電や建材の難燃性吸音材として有用である。」を削除する。

- (73) 明細書第29頁第23行「実施例10」を「実施例4」に補正する。
- (74) 明細書30頁段落[0087]「実施例11[0087]衣類や自動車の内装材等として使用した繊維製品のスクラップを解繊して得られた再生繊維70質量%とポリプロピレン繊維30質量%からなるウェブに対し、難燃剤カプセルとして「TERRAJU C-70」（商品名：BUDENHEIM IBERICA社製）80質量部および他の難燃剤として膨張黒鉛（膨張開始温度： 300°C 、膨張率：150倍、粒径： $40\text{ }\mu\text{m}$ ）20質量部を均一に攪拌混合した粉体を該繊維ウェブの目付量の30質量%添加混合し、加熱しながらポリプロピレン繊維を結着材として該難燃剤カプセルと膨張黒鉛粉体を繊維中に均一に結着させ目付量 1500 g/m^2 、厚さ 30 mm の難燃性繊維シートを得た。この難燃性繊維シートを加熱-冷圧プレス成形により所定の形状の成形物を得た。この成形物の難燃性はUL94規格のV-0で通気抵抗は $2.8\text{ kPa}\cdot\text{s/m}$ であり、吸音性、耐湿、耐候性にも優れ、自動車のダッシュサイレンサやフロアマットやルームパーテーションサイレンサとして有用であった。」を削除する。
- (75) 明細書第30頁第22行「実施例12」を「実施例5」に補正する。
- (76) 明細書第30頁第28行「とて」を「として」に補正する。

- (77) 明細書第31頁第5行「実施例10」を「実施例4」に補正する。
- (78) 明細書第31頁第10行「実施例13」を「実施例6」に補正する。
- (79) 明細書第32頁第1行「実施例14」を「実施例7」に補正する。
- (80) 明細書第32頁第7行「軟化剤」を「難燃剤」に補正する。
- (81) 明細書第32頁第26行「実施例15」を「実施例8」に補正する。
- (82) 明細書第32頁第27行「実施例14」を「実施例7」に「実施例13」を「実施例6」に補正する。
- (83) 明細書第32頁第27行「シート化繊維」を「難燃性繊維シート」に補正する。
- (84) 明細書第33頁第1行「実施例14」を「実施例7」に補正する。
- (85) 明細書第33頁第5行「実施例16」を「実施例9」に補正する。
- (86) 明細書第33頁第27行「実施例17」を「実施例10」に補正する。
- (87) 明細書第33頁第28行「実施例16」を「実施例9」に「実施例13」を「実施例6」に補正する。
- (88) 明細書第34頁第5行「実施例18」を「実施例11」に補正する。
- (89) 明細書第34頁第6行「ポリエステルオールからなる」を削除する。
- (90) 明細書第34頁第13行「多孔質材料シート」を「合成樹脂発泡体シート」に補正する。
- (91) 明細書第34頁第14行「多孔質材料シート」を「合成樹脂発泡体シート」に補正する。
- (92) 明細書第34頁第16行「[比較例6] 実施例18」を「[比較例5] 実施例11」に補正する。
- (93) 明細書第34頁第17行「実施例18、比較例6」を「実施例11、比較例5」に補正する。
- (94) 明細書第34頁第19行「表6」を「表3」に補正する。
- (95) 明細書第34頁第20行[0096]「[表6]」

	難燃性 UL94	水/熱サイクル後の難燃性 UL94	吸音率(%) (周波数Hz)			通気抵抗 (kPa・s/m)
			500	1000	6000	
実施例18	V-0	V-0	25	75	98	2.8
比較例6	V-1	燃焼	28	75	98	2.9

を「[表3]」に補正する。

	難燃性 UL94	水/熱サイクル後 の難燃性 UL94	吸音率 (%) (周波数 HZ)			通気抵抗 ($\text{kPa} \cdot \text{s/m}$)
			500	1000	6000	
実施例 11	V-0	V-0	25	75	98	2.8
比較例 5	V-1	燃焼	28	75	98	2.8

- (96) 明細書第34頁第27行「表6」を「表3」に補正する。
- (97) 明細書第34頁第27行「比較例6」を「比較例5」に補正する。
- (98) 明細書第34頁第28行「実施例17」を「実施例11」に補正する。
- (99) 明細書第35頁第1行「実施例19」を「実施例12」に補正する。
- (100) 明細書第35頁第2行～第3行「実施例18」を「実施例4」に補正する。
- (101) 明細書第35頁第2行「難燃性多孔質材料シート」を「難燃性繊維シート」に補正する。
- (102) 明細書第35頁第3行「実施例8で得られた難燃性多孔質材料シート（難燃性繊維シート）」を「実施例3で得られた難燃性不織布シート」に補正する。
- (103) 明細書第35頁第5行「 $3.6 \text{ kPa} \cdot \text{s/m}$ 」を「 $2.3 \text{ kPa} \cdot \text{s/m}$ 」に補正する。
- (104) 明細書第35頁第8行「実施例20」を「実施例13」に補正する。
- (105) 明細書第35頁第19行「（難燃性多孔質材料シート）」を削除する。
- (106) 明細書第36頁第12行「合成樹脂発泡体シート等の多孔質材料シート」を削除する。
- (107) 要約書第39頁第5行～6行「難燃性合成樹脂発泡体シート等の難燃性多孔質材料シートを提供する。」を「難燃性繊維シートを提供する。」に補正する。
- (108) 請求項第1項「多孔質材料」を「スルホメチル化および/またはスルフィメチル化されているフェノール系樹脂を繊維に対して5～200質量%添加されている繊維シート」に、「難燃性多孔質材料シート」を「難燃性繊維シート」に補正する。
- (109) 請求項第2項「多孔質材料」を「繊維」に補正する。
- (110) 請求項第3項「難燃性多孔質材料シート」を「難燃性繊維シート」に補正する。
- (111) 請求項第4項を削除する。
- (112) 請求項第5項「請求項1～請求項4」を「請求項1～請求項3」に、「難燃

性多孔質材料シート」を「難燃性繊維シート」に補正する。

- (113) 請求項第6項「難燃性多孔質材料シート」を「難燃性繊維シート」に補正する。
- (114) 請求項第7項～請求項第15項まで削除する。
- (115) 請求項第16項「難燃性多孔質材料シート」を「難燃性繊維シート」に補正する。
- (116) 請求項第18項「請求項1～請求項15」を「請求項1～請求項6」に、「難燃性多孔質材料シート」を「難燃性繊維シート」に補正する。
- (117) 請求項第19項「難燃性多孔質材料シート」を「請求項1～請求項5に記載の難燃性繊維シート」に補正する。
- (118) 請求項第20項「難燃性多孔質材料シート」を「請求項1～請求項5に記載の難燃性繊維シート」に補正する。
- (119) 請求項第21項「請求項18～請求項19」を「請求項18～請求項19」に補正する。

6. 添付書類の目録

- (1) 明細書 第1頁～第3頁、第5～第6頁、第8頁、第11頁～第14頁、第16頁～第36頁
- (2) 請求の範囲 第37頁および第38頁
- (3) 要約書 第39頁

明 細 書

難燃性繊維シート、その成形物および自動車用難燃性吸音材料
技術分野

- [0001] 本発明は、自動車や建築物の難燃性吸音材料等に使用される難燃性繊維シート、難燃性合成樹脂発泡体シートその成形物、および自動車用難燃性吸音材料に関するものである。

背景技術

- [0002] 従来、この種の繊維シートとしては、繊維のウェブシートをニードルパンチングによって絡合したニードル不織布あるいはニードルフェルト、繊維のウェブを合成樹脂によって結着した樹脂不織布あるいは樹脂フェルト、繊維の編織物等が提供されている（例えば特許文献1、2参照）。

- [0003] 【特許文献1】 特開平11-61616号公報

【特許文献2】 特開平8-39596号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0004] この種の繊維シートには吸音性や断熱性と共に難燃性が要求される。従来該繊維シートに難燃性を付与するには、該繊維にテトラクロロフタル酸、テトラブロモフタル酸、テトラブロモビスフェノールA、三酸化アンチモン、塩化パラフィン、燐酸アンモニウム、ポリ燐酸アンモニウム、燐酸2グアニジン等の難燃剤を含有させるか、あるいは繊維シートに上記難燃剤を含浸させていた（例えば特許文献3～5参照）。

【特許文献3】 特開平7-126913号公報

【特許文献4】 特開平8-27618号公報

【特許文献5】 特開平8-260245号公報

しかし上記難燃剤含有繊維は非常に高価であり、また難燃剤を含有させることによって繊維の強度、耐候性等が劣化するし、繊維シートに該難燃剤を含有させた場合には、該繊維シートの通気性が該難燃剤によって阻害されて吸音性に悪影響が及ぼされたり、樹脂溶液を含浸させる際には該難燃剤が離脱したりするおそれがある。

ある。

発明の効果

- [0006] [作用] 本発明の難燃性繊維シートは高温に曝されると付着している難燃剤カプセルが発泡して被膜が破れて難燃剤が露出し、該難燃性繊維シートに自己消火性を付与する。該難燃剤カプセルは粒子状で難燃性繊維シートに付着しているから該難燃性繊維シートの通気性を阻害しない。該難燃性繊維シートの場合、該繊維は中空繊維であるかまたは中空繊維が混合されていると、繊維シートの剛性が向上する。更に該繊維には融点180℃以下の低融点繊維が混合されているか、または繊維が合成樹脂バインダーによって結着されていると、該繊維シートの剛性が向上し、そして該繊維シートは成形性を獲得する。通常合成樹脂バインダーとしてのスルホメチル化またはスルフィメチル化されているフェノール系樹脂は引火性のない低毒性の取扱い容易な水溶液として提供され、該水溶液は該難燃性繊維シートに含浸されるが、該難燃剤カプセルの合成樹脂被膜が水不溶性であると、該水溶液に該被膜が溶解せず、カプセルが破損しない。水溶液には水溶性樹脂が溶解されていると、該難燃性多孔質材料シートに対する難燃剤カプセルの付着力が向上し、また該水溶性樹脂は離型剤にもなり、難燃性多孔質材料シートをプレス成形した場合、成形物の型離れ性を向上させる。

- [0007] [効果] 本発明の難燃性繊維シートは高い難燃性を有し、同時に良好な吸音性を示す。本発明を以下に詳細に説明する。

図面の簡単な説明

- [0008] [図1] 通気抵抗の測定原理の説明図
発明を実施するための最良の形態

[0009]

- [0010] [繊維] 本発明の繊維シートにおいて使用される繊維としては、例えば、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アクリル繊維、ウレタン繊維、ポリ塩化ビニル繊維、ポリ塩化ビニリデン繊維

リアミド繊維、ポリアミド共重合体繊維、あるいは融点180℃以上の通常繊維を芯として上記低融点繊維を鞘とした芯-鞘型複合繊維等がある。これらの低融点繊維は、単独あるいは2種以上組合わせて使用される。

該低融点繊維の繊度は、0.1 d t e x ~ 60 d t e x の範囲である。

上記低融点繊維は通常上記繊維に1~50質量%混合される。

- [0013] [繊維シート] 本発明の繊維シートは、通常不織布あるいは編織物として提供される。不織布としてはニードルパンチ不織布、後記する合成樹脂バインダーを使用した樹脂不織布、上記低融点繊維単独あるいは上記低融点繊維を通常繊維に混合した混合繊維のウェブあるいはニードルパンチ不織布を加熱処理して繊維相互を融着させた融着不織布等がある。

[0014]

- [0015] [難燃剤カプセル] 本発明の難燃剤カプセルは、難燃剤粉末を合成樹脂被膜で被覆したものである。上記難燃剤としては、例えば燐酸アンモニウム、ポリ燐酸アンモニウム、スルファミン酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、ケイ酸アンモニウム、臭化アンモニウム、塩化アンモニウム等のアンモニウム塩、燐酸エステル類、スルファミン酸グアニジン、メチロールスルファミン酸グアニジン、硫酸グアニジン、燐酸1グアニジン、燐酸2グアニジン、メチロール燐酸グアニジン、燐酸エステルグアニジン塩、燐酸エステルジメチロールグアニジン、臭化水素酸グアニジン、テトラプロムフタル酸グアニジン、塩酸グアニジン、メチロール塩酸グアニジン、テトラホウ酸グアニジン等のグアニジン塩類、ホウ砂、水ガラス、錫酸ソーダ、タングステン酸ソーダ等の金属塩類が例示される。上記難燃剤としては、燃焼時に有害なハロゲン含有ガスが発生しない化合

物、例えば燐酸アンモニウム、ポリ燐酸アンモニウム、スルファミン酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、ケイ酸アンモニウム等のハロゲンを含まない化合物を選択することが望ましい。

[0016] 上記合成樹脂被膜に使用される合成樹脂としては、例えばポリスチレン樹脂、ポリメタクリル樹脂、スチレン-アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂等の熱可塑性樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂が例示され、水不溶性の合成樹脂を選択することが望ましい。

[0017] 上記難燃剤を上記合成樹脂によって被覆するには、例えば界面重合法、インサイチュー重合法、コアセルベーション法、液中乾燥法、融解分散冷却法、気中懸濁被覆法、噴霧乾燥法、高速気流中衝撃法等が適用される。

上記難燃剤カプセルの粒子径は通常0.5~60 μ m、望ましくは5~40 μ mに設定される。

[0018] 上記難燃剤カプセルとしては、ポリ燐酸アンモニウム系難燃剤カプセルとして TERRAJU C-60, C-70, C-80 (いずれも商品名: BUDE NHEIM IBERICA 社製)、燐・窒素化合物系難燃剤カプセルとして ノネン B98.4-5 (商品名: 丸菱油化工業株式会社製)、ポリ燐酸アンモニウム系難燃剤カプセルとして エクソリット AP462 (クラリアントジャパン 社製) 等が市販されている。

[0019] [熱膨張性粒体] 本発明の使用においては、該難燃性繊維シートに熱膨張性粒体を添加してもよい。該熱膨張性粒体としては、例えば低軟化点を有する熱可塑性樹脂と低沸点溶剤とからなる。低軟化点を有する熱可塑性樹脂としては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、i s o-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、i s o-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、i s o-プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、i s o-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、ラウリルメタクリレート等の脂肪族または環式アクリレートおよび/またはメタクリレー

性樹脂のシェル中に上記低沸点溶剤を充填したマイクロカプセル等からなる。
該粒体の径は通常0.5～1000 μ mである。

更に本発明に使用する熱膨張性粒体としては、ひる石、バーライト、シラスパールンのような熱膨張性無機粒体がある。

[0020] [合成樹脂バインダー] 本発明の繊維シートには、合成樹脂バインダーが塗布あるいは含浸される。

上記樹脂不織布には合成樹脂バインダーが使用されるが、上記ニードルパンチ不織布、融着不織布、編織物等の他の繊維シートにも合成樹脂バインダーを塗布または含浸してもよい。

[0021] 本発明で使用する合成樹脂バインダーとしては、フェノール系樹脂である。以下、本発明で使用するフェノール系樹脂について説明する。〔フェノール系樹脂〕フェノール系樹脂は、フェノール系化合物とアルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体とを縮合させることによって得られる。該フェノール系樹脂は、水溶性を付与するためにスルホメチル化および／またはスルフィメチル化される。本発明の

ベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、アクロレイン、フェニルアセトアルデヒド、*o*-トルアルデヒド、サリチルアルデヒド等が例示され、アルデヒド供与体としては例えばパラホルムアルデヒド、トリオキサン、ヘキサメチレンテトラミン、テトラオキシメチレン等が例示される。

[0027] 上記したように水溶性フェノール系樹脂の安定性を改良するために、上記フェノール系樹脂をスルホメチル化および／またはスルフィメチル化する。

[0028] (スルホメチル化剤) 水溶性フェノール系樹脂の安定性を改良するために使用できるスルホメチル化剤としては、例えば、亜硫酸、重亜硫酸またはメタ重亜硫酸と、アルカリ金属またはトリメチルアミンやベンジルトリメチルアンモニウム等の第四級アミンもしくは第四級アンモニウムとを反応させて得られる水溶性亜硫酸塩や、これらの水溶性亜硫酸塩とアルデヒドとの反応によって得られるアルデヒド付加物が例示される。

該アルデヒド付加物とは、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、クロラール、フルフラール、グリオキサール、*n*-ブチルアルデヒド、カプロアルデヒド、アリルアルデヒド、ベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、アクロレイン、フェニルアセトアルデヒド、*o*-トルアルデヒド、サリチルアルデヒド等のアルデヒドと、上記水溶性亜硫酸塩とが付加反応したものであり、例えばホルムアルデヒドと亜硫酸塩からなるアルデヒド付加物は、ヒドロキシメタンスルホン酸塩である。

[0029] (スルフィメチル化剤) 水溶性フェノール系樹脂の安定性を改良するために使用できるスルフィメチル化剤としては、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシラート（ロンガリット）、ベンズアルデヒドナトリウムスルホキシラート等の脂肪族、芳香族アルデヒドのアルカリ金属スルホキシラート類、ナトリウムハイドロサルファイト、マグネシウムハイドロサルファイト等のアルカリ金属、アルカリ土類金属のハイドロサルファイト（亜ジチオン酸塩）類、ヒドロキシメタンスルフィン酸塩等のヒドロキシアルカンスルフィン酸塩等が例示される。

[0030] 上記フェノール系樹脂の製造の際、必要に応じて、例えば塩酸、硫酸、オルトリン酸、ホウ酸、蔞酸、蟻酸、酢酸、酪酸、ベンゼンスルホン酸、フェノールスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、ナフタリン- α -スルホン酸、ナフタリン- β -スルホン酸等の無機または有機酸、蔞酸ジメチルエステル等の有機酸のエステル類、マレイン酸無水

の安定性が良く、多孔質材料シートを長期間保存しても成形性を喪失しない。また更にアルキルレゾルシンはアルデヒドとの反応性が高く、遊離アルデヒドを捕捉して反応するので、樹脂中の遊離アルデヒド量が少なくなる等の利点も有する。上記フェノール-アルキルレゾルシン共縮合物の望ましい製造方法は、まずフェノールとアルデヒドとを反応させてフェノール系樹脂初期縮合物を製造し、次いで該フェノール系樹脂初期縮合物にアルキルレゾルシンを添加し、所望 なければアルデヒドを添加して反応せしめる方法である。

- [0033] 例えば、上記(a) 一価フェノールおよび/または多価フェノールとアルデヒド類との縮合では、通常一価フェノール1モルに対し、アルデヒド類0.2~3モル、多価フェノール1モルに対し、アルデヒド類0.1~0.8モルと、必要に応じて溶剤、第三成分とを添加し、液温55~100℃で8~20時間加熱反応させる。このときアルデヒド類は、反応開始時に全量加えてもよいし、分割添加または連続滴下してもよい。
- [0034] 上記フェノール系樹脂初期縮合物をスルホメチル化および/またはスルフィメチル化する場合、該初期縮合物に任意の段階でスルホメチル化剤および/またはスルフィメチル化剤を添加して、フェノール系化合物および/または初期縮合物をスルホメチル化および/またはスルフィメチル化する。スルホメチル化剤および/またはスルフィメチル化剤の添加は、縮合反応前、反応中、反応後のいずれの段階で行ってもよい。
- [0035] スルホメチル化剤および/またはスルフィメチル化剤の総添加量は、フェノール系化合物1モルに対して、通常0.001~1.5モルである。0.001モル以下の場合にはフェノール系樹脂の親水性が充分でなく、1.5モル以上の場合はフェノール系樹脂の耐水性が悪くなる。製造される初期縮合物の硬化性、硬化後の樹脂の物性等の性能を良好に保持するためには、0.01~0.8モル程度とするのが好ましい。
- [0036] 初期縮合物をスルホメチル化および/またはスルフィメチル化するために添加されるスルホメチル化剤および/またはスルフィメチル化剤は、該初期縮合物のメチロール基および/または該初期縮合物の芳香環と反応して、該初期縮合物にスルホメチル基および/またはスルフィメチル基が導入される。
- [0037] このようにしてスルホメチル化および/またはスルフィメチル化したフェノール系樹脂

の初期縮合物の水溶液は、酸性（pH 1.0）～アルカリ性の広い範囲で安定であり、酸性、中性およびアルカリ性のいずれの領域でも硬化することが出来る。特に、酸性側で硬化させると、残存メチロール基が減少し、硬化物が分解してホルムアルデヒドを発生するおそれなくなる。またスルホメチル化および／またはスルフィメチル化したフェノール系樹脂を合成樹脂バインダーとして使用すると、スルホメチル化および／またはスルフィメチル化されていないフェノール系樹脂を使用した場合よりも難燃性が大きい繊維シートが出来る。

[0038] 更に本発明では、上記フェノール系樹脂として、所望なれば、尿素、チオ尿素、メラミン、チオメラミン、ジシアンジアミン、グアニジン、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、2, 6ジアミノ-1, 3-ジアミンのアミノ系樹脂単量体および／または該アミノ系樹脂単量体からなる初期縮合体を添加してフェノール系化合物および／または初期縮合物と共縮合せしめてもよい。

[0039] なお本発明のフェノール系樹脂の初期縮合物（初期共縮合物を含む）に、更に、アルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体、あるいはアルキロール化トリアゾン誘導体等の硬化剤を添加混合しても良い。

上記アルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体としては、フェノール系樹脂の初期縮合物（初期共縮合物）の製造に使用されるアルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体と同様なものが使用され、アルキロール化トリアゾン誘導体は尿素系化合物と、アミン類と、アルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体との反応によって得られる。アルキロール化トリアゾン誘導体の製造に使用される上記尿素系化合物として、尿素、チオ尿素、メチル尿素等のアルキル尿素、メチルチオ尿素等のアルキルチオ尿素、フェニル尿素、ナフチル尿素、ハロゲン化フェニル尿素、ニトロ化アルキル尿素等の単独または二種以上の混合物が例示される。特に望ましい尿素系化合物は尿素またはチオ尿素である。またアミン類としてメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン等の脂肪族アミン、ベンジルアミン、フルフリルアミン、エタノールアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンテトラミン等のアミン類のほか更にアンモニアが例示され、これらは単独でまたは二種以上の混合物として使用される。上記アル

スベスト、マイカ、ケイ酸カルシウム、ベントナイト、ホワイトカーボン、カーボンブラック、鉄粉、アルミニウム粉、ガラス粉、石粉、高炉スラグ、フライアッシュ、セメント、ジルコニア粉等の無機充填材；天然ゴムまたはその誘導体；スチレンーブタジエンゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム、クロロプレンゴム、エチレンープロピレンゴム、イソプレンゴム、イソプレンーイソブチレンゴム等の合成ゴム；ポリビニルアルコール、アルギン酸ナトリウム、澱粉、澱粉誘導体、ニカワ、ゼラチン、血粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリル酸塩、ポリアクリルアミド等の水溶性高分子や天然ガム類；炭酸カルシウム、タルク、石膏、カーボンブラック、木粉、クルミ粉、ヤシガラ粉、小麦粉、米粉等の充填材；界面活性剤；ステアリン酸、パルミチン酸等の高級脂肪酸、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール等の高級アルコール；ブチリルステアレート、グリセリンモノステアレート等の脂肪酸のエステル類；脂肪酸アミド類；カルナバワックス等の天然ワックス類、合成ワックス類；パラフィン類、パラフィン油、シリコンオイル、シリコン樹脂、フッ素樹脂、ポリビニルアルコール、グリセリン等の離型剤；アゾジカーボンアミド、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、P, P' -オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）、アゾビス-2, 2' -（2-メチルプロピオニトリル）等の有機発泡剤；重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、重炭酸アンモニウム等の無機発泡剤；シラスバルーン、パールライト、ガラスバルーン、発泡ガラス、中空セラミックス等の中空粒体；発泡ポリエチレン、発泡ポリスチレン、発泡ポリプロピレン等のプラスチック発泡体や発泡粒；顔料、染料、酸化防止剤、帯電防止剤、結晶化促進剤、燐系化合物、窒素系化合物、硫黄系化合物、ホウ素系化合物、臭素系化合物、グアニジン系化合物、燐酸塩系化合物、燐酸エステル系化合物、アミノ系樹脂、環式ホスホン酸エステル等の難燃剤、膨張黒鉛、防炎剤、撥水剤、撥油剤、防虫剤、防腐剤、ワックス類、滑剤、老化防止剤、紫外線吸収剤；DBP、DOP、ジシクロヘキシルフタレートのようなフタル酸エステル系可塑剤やその他のトリクレジルホスフェート等の可塑剤等を添加、混合してもよい。

[0042] 上記繊維シートに合成樹脂バインダーを塗布あるいは含浸するには、通常合成樹脂溶液に該繊維シートを浸漬するか、あるいは合成樹脂溶液を該繊維

維シートにスプレーするか、あるいはナイフコーター、ロールコーター、フローコーター等によって塗布する。該繊維シート中の合成樹脂含浸量を調節するには、合成樹脂含浸後、該多孔質材料シートを絞りロールやプレス盤を使用して絞る。該繊維シートは厚みを減少するが、該繊維シートに中空繊維が含まれている場合には剛性が高く、絞った後は厚みが弾性的に復元し、ある程度の厚みが確保される。特に該繊維シートに低融点繊維が含まれている場合には、該繊維をシート化後、加熱して低融点繊維を熔融させ、繊維を該溶融物によって結着しておくことが望ましい。そうすると該繊維シートは強度および剛性が更に向上し、合成樹脂含浸の際の作業性が向上し、また絞り後の厚みの復元も顕著になる。上記したように本発明の繊維に中空繊維を含む場合は、シート化した場合シートは高剛性になり、繊維シート中の合成樹脂バインダーの含有量を、中空繊維を含まない繊維シート中の合成樹脂バインダーの含有量よりも少なくすることが出来る。

[0043] 上記繊維シートに上記合成樹脂を塗布または含浸させた後、該繊維シートは常温または加熱乾燥せしめられる。該合成樹脂が熱硬化性樹脂の場合には、加熱乾燥の際該樹脂をB状態にとどめておくと、長期間にわたって成形性が維持され、かつ低温短時間成形が可能になる。

[0044] 上記合成樹脂を塗布または含浸した上記繊維シートは、該合成樹脂によって剛性、成形性等を付与されるが、上記目的のためには上記合成樹脂は上記繊維シートに対して5～200質量%、望ましくは10～100質量%、更に望ましくは20～70質量%の割合で塗布または含浸させることが望ましい。樹脂含浸量が5質量%を下回ると該繊維シートの剛性や成形性が向上せず、また200質量%を上回ると通気性が阻害されて吸音性が低下する。

[0045] [難燃性繊維シート] 上記繊維シートに上記難燃剤カプセルを付着させるには、上記繊維に上記難燃剤カプセルを混合した上でシート化する方法、上記繊維シートに合成樹脂バインダーを塗布または含浸する場合には、該合成樹脂バインダーに混合する方法、上記繊維シートの表面に上記難燃剤カプセルを水に分散した水分散液をスプレー等によって塗布する方法等がある。該水分

散液に水溶性樹脂を添加溶解させておくと、該難燃剤カプセルの繊維シートに対する付着力を高めることが出来る。また上記繊維シートに合成樹脂溶液を塗布または含浸させる場合には、該繊維シートに塗布または含浸させた合成樹脂溶液が未乾燥の状態で難燃剤カプセル水分散液を塗布すれば、該合成樹脂によって該難燃剤カプセルを該繊維シートに強固に付着させることが出来る。更に該合成樹脂溶液が水溶液の場合には、水溶性樹脂を添加溶解させておくと、該難燃剤カプセルの該繊維シートに対する付着力を更に高めることが出来る。

[0046]

[0047] 上記難燃剤カプセルの水分散液や上記合成樹脂水溶液に添加する水溶性樹脂としては、例えばポリアクリル酸ソーダ、ポリアクリル酸エステル部分鹼化物、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ハイドロキシエチルセルロース等が例示されるが、更にアクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステルと、アクリル酸および／またはメタクリル酸との共重合体あるいは該共重合体の微架橋物等のアルカリ可溶性樹脂が使用されてもよい。上記共重合体や微架橋共重合体は通常エマルジョンとして提供される。上記難燃剤カプセルは通常上記、繊維、合成樹脂発泡体等の多孔質材料に対して5～80質量％付着せしめられる。

[0048] 本発明の繊維シートは、平板状あるいは

は所定形状に成形されるが、通常成形にはホットプレス成形が適用され、上記繊維シートに熱膨張性粒体が含有されている場合には、該熱膨張性粒体の加熱膨張は上記プレス成形時に該繊維シートの厚みを規制しつつ行われる。該繊維シートを厚みを規制しつつ含有する該熱膨張性粒体の膨張温度以上に加熱すると、該熱膨張性粒体が膨張する。該繊維シートの場合、厚みを規制されているから、該粒体の膨張によって周りの繊維は圧縮され、繊維部分の密度は高くなって剛性が向上する。しかし繊維シート全体としては、空隙率は変わらず、したがって重量も変わらない。本発明の繊維シートはホットプレスにより平板状に成形した後、熱圧プレスにより所定形状に成形されてもよく、また低融点繊維や熱可塑性樹脂バインダーが含まれている場合には、加熱して該低融点繊維や熱可塑性樹脂バインダーを軟化させてからコールドプレスによって所定形状に成形してもよい。本発明の繊維シートは、複数枚重ねて使用してもよい。本発明の繊維シートは、例えば、自動車の天井材、ダッシュサイレンサ、フードサイレンサ、エンジンアンダーカバーサイレンサ、シリンダーヘッドカバーサイレンサ、ダッシュアウターサイレンサ、ダッシュサイレンサ、フェンダーライナサイレンサ、カウルサイドサイレンサ、天井材、フロアマット、ダッシュボード、ドアトリウム等の自動車用難燃性吸音材料あるいはその基材、あるいは該基材に積層する補強材、表層材、あるいは吸音材、断熱材、建築材料等として有用である。

- [0049] 本発明の繊維シートから得られる成形物の通気抵抗は、 $0.1 \sim 100 \text{ kPa} \cdot \text{s} / \text{m}$ であることが望ましい。ここで通気抵抗 R ($\text{Pa} \cdot \text{s} / \text{m}$)とは通気性材料の通気の程度を表す尺度である。この通気抵抗 R の測定は定常流差圧測定方式により行われる。図1に示すように、シリンダー状の通気路 W 内に試験片 T を配置し、一定の通気量 V (図中矢印の向き)の状態を図中矢印の始点側の通気路 W 内の圧力 P_1 と、図中矢印の終点 P_2 の圧力差を測定し、次式より通気抵抗 R を求めることが出来る。

$$R = \Delta P / V$$

ここで、 $\Delta P (=P_1 - P_2)$: 圧力差 (Pa)、 V : 単位面積当りの通気量 ($\text{m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{s}$)である。なお通気抵抗 R ($\text{Pa} \cdot \text{s} / \text{m}$)は通気度 C ($\text{m} / \text{Pa} \cdot \text{s}$)と $C = 1 / R$ の関係にある。通気抵抗は、例えば、通気性試験機 (製品名: KES-F8-AP1、カトーテック株式会社製、定常流差圧測定方式) によって測定することが出来る。通気抵抗が